

## TRAITÉ DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

<b>Date d'expédition (jour/mois/année)</b> 11 avril 2001 (11.04.01)	
<b>Demande internationale no</b> PCT/EP00/06970	<b>Référence du dossier du déposant ou du mandataire</b> S 99/27
<b>Date du dépôt international (jour/mois/année)</b> 20 juillet 2000 (20.07.00)	<b>Date de priorité (jour/mois/année)</b> 27 juillet 1999 (27.07.99)
<b>Déposant</b> MANFREDI, Dino etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

23 février 2001 (23.02.01)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

<b>Bureau international de l'OMPI</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	<b>Fonctionnaire autorisé</b> Zakaria EL KHODARY
no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	no de téléphone: (41-22) 338.83.38



## PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>S 99/27</b>	<b>POUR SUITE</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après <b>A DONNER</b>	
Demande internationale n° <b>PCT/EP 00/ 06970</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>20/07/2000</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>27/07/1999</b>
Déposant  <b>SOLVAY (SOCIETE ANONYME) et al.</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

## 1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- ☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.
2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).
3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

## 4. En ce qui concerne le titre,

☐ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☒ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

**PROCEDE ET DISPOSITIF D'INTRODUCTION D'AU MOINS UN COMPOSE CHIMIQUE DANS UNE EXTRUDEUSE, EXTRUDEUSE ET PROCEDE UTILISANT UNE TELLE EXTRUDEUSE**

## 5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

## 6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☒ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

1

☐ Aucune des figures n'est à publier.



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP 00/06970

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7    B29C47/10    B29C67/24    C08G63/08		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7    B29C    C08G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 14354 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE ;KRUECKE WERNER (DE)) 17 mai 1996 (1996-05-17) abrégé page 2, ligne 1 -page 4, ligne 1 page 8, ligne 10 -page 9, ligne 4 page 10, ligne 16 - ligne 21 ---	1-15
A	US 5 468 837 A (WAUTIER HENRI) 21 novembre 1995 (1995-11-21) exemples ---	1-15
A	EP 0 878 289 A (SOLVAY) 18 novembre 1998 (1998-11-18) page 6, ligne 39 -page 7, ligne 10 revendications 1-4 ---	1,5, 13-15
-/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
° Catégories spéciales de documents cités:		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">15 novembre 2000</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">22/11/2000</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Jensen, K</div>



## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

le Internationale No

PCT/EP 00/06970

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
 CIB 7 B29C47/10 B29C67/24 C08G63/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B29C C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 14354 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE ;KRUECKE WERNER (DE)) 17 mai 1996 (1996-05-17) abrégé page 2, ligne 1 -page 4, ligne 1 page 8, ligne 10 -page 9, ligne 4 page 10, ligne 16 - ligne 21	1-15
A	US 5 468 837 A (WAUTIER HENRI) 21 novembre 1995 (1995-11-21) exemples	1-15
A	EP 0 878 289 A (SOLVAY) 18 novembre 1998 (1998-11-18) page 6, ligne 39 -page 7, ligne 10 revendications 1-4	1,5, 13-15
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Jensen, K

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 563 836 A (ANHYDRIDE CARBONIQUE IND) 8 novembre 1985 (1985-11-08) le document en entier	1-13
A	EP 0 796 714 A (SOLVAY) 24 septembre 1997 (1997-09-24) le document en entier	1,6-12
A	PARK C B ET AL: "FILAMENTARY EXTRUSION OF MICROCELLULAR POLYMERS USING A RAPID DECOMPRESSIVE ELEMENT" POLYMER ENGINEERING & SCIENCE, US, SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS, vol. 36, no. 1, 15 janvier 1996 (1996-01-15), pages 34-48, XP000583331 ISSN: 0032-3888 figure 11	6-12
A	US 3 461 498 A (RAMAIKA LAWRENCE T) 19 août 1969 (1969-08-19) le document en entier	6-12
A	US 5 882 787 A (CLAEYS IVAN ET AL) 16 mars 1999 (1999-03-16) abrégé colonne 6, ligne 39 - ligne 57	



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

de internationale No

PCT/EP 00/06970

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9614354	A	17-05-1996	DE 4439082 A	09-05-1996
			DE 19502708 A	01-08-1996
			AT 164864 T	15-04-1998
			CN 1158626 A	03-09-1997
			DE 59501858 D	14-05-1998
			EP 0766713 A	09-04-1997
			ES 2117451 T	01-08-1998
			JP 10508626 T	25-08-1998
			PL 320000 A	01-09-1997
US 5468837	A	21-11-1995	BE 1007036 A	28-02-1995
			AT 182907 T	15-08-1999
			BR 9401988 A	07-03-1995
			DE 69419824 D	09-09-1999
			DE 69419824 T	17-02-2000
			EP 0626405 A	30-11-1994
			ES 2137308 T	16-12-1999
			JP 7053686 A	28-02-1995
EP 0878289	A	18-11-1998	BE 1011157 A	04-05-1999
			JP 11070579 A	16-03-1999
FR 2563836	A	08-11-1985	AUCUN	
EP 0796714	A	24-09-1997	BE 1010081 A	02-12-1997
US 3461498	A	19-08-1969	AUCUN	
US 5882787	A	16-03-1999	FR 2741351 A	23-05-1997
			BR 9605677 A	18-08-1998
			CA 2190522 A	23-05-1997
			EP 0775720 A	28-05-1997
			JP 9188749 A	22-07-1997



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10/030,144

6

10/030144

Applicant's or agent's file reference S 99/27	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/06970	International filing date (day/month/year) 20 July 2000 (20.07.00)	Priority date (day/month/year) 27 July 1999 (27.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B29C 47/10,		
Applicant SOLVAY (SOCIETE ANONYME)		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet.



This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 23 February 2001 (23.02.01)	Date of completion of this report 02 November 2001 (02.11.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/06970

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-12, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. 1-14, filed with the letter of 16 October 2001 (16.10.2001),  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/1, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-3, 5-8, 10-14	YES
	Claims	4, 9	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-3, 5-8, 10-14	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

**1. Claim 1**

- 1.1 Document WO-A-96 14 354 (D1) describes a method for feeding at least one chemical compound mixed with carbon dioxide into an extruder (see the paragraph split between pages 3 and 4, and page 8, lines 17-30), which method comprises feeding a material to be extruded into the extruder and extruding the material along with the mixture.
- According to page 8, lines 17-30 of D1, the chemical compound and the liquid carbon dioxide are mixed in a mixing chamber ("Druckgefäß") outside the extruder, then the mixture is fed into the extruder. The manner in which the chemical compound and the carbon dioxide are delivered to the mixing chamber is not specified in D1. However, delivery by means of pumps is a routine measure for a person skilled in the art and, in any case, is shown in an equivalent situation in document FR-A-2 563 836 (D2) (see figure 2, particularly pumps 11 and 13).
- Furthermore, although the term "injector" used in the present claim 1 is not used in D1, it is a general term encompassing any port or nozzle that





may be required by D1.

The present application and the method of D1 share a common concern for a good distribution of the mixture. However, it is obvious to a person skilled in the art, on the basis of their basic physical knowledge, that, when starting with D1, arranging the injector perpendicularly to the extruder barrel does, in principle, permit the broadest possible distribution.

Therefore, the method claimed differs from the method according to D1 only by virtue of indications amounting to routine measures that are taken in the context in question in order to solve the same objective problems, and have no surprising effect.

- 1.2 The introductory phrase in the present claim 1 covers the context of document D1 and thus does not permit this document to be excluded from the assessment of inventive step.

Furthermore, it should be noted that the fact that, according to D1, carbon dioxide is used as the foaming agent is not inconsistent with the method claimed.

- 1.3 Moreover, the above comments are also valid on the basis of document D2, which describes prior art equivalent to that of D1, with an additional explicit reference to the use of two pumps 11 and 13 (see page 2, paragraph 2, page 3, lines 17-26, and figure 2), and an arrow perpendicular to the extruder barrel for schematically indicating the injection of the mixture.

- 1.4 Finally, it should be noted that the method claimed likewise is not inventive in the light of the prior



art according to document EP-A-0 796 714 (D3), which relates to a method for feeding at least one chemical compound mixed with an inert gas in a mixing chamber into an extruder by means of an injection nozzle (see column 2, lines 47-53, column 6, lines 44-57, and claim 8 of D3).

The above remarks regarding the obvious use of pumps are also valid on the basis of D3.

Furthermore, D3 does not specify that the inert gas is carbon dioxide. However, given how commonly carbon dioxide is used, it appears to be obvious for a person skilled in the art to select carbon dioxide as the inert gas in the method according to D3, and thereby arrive at the method claimed without exercising inventive skill.

2. Independent claims 4 and 9

2.1 The device as per the present independent claim 4 as well as the extruder according to independent claim 9 are known from D2 (see figure 2, particularly pumps 11 and 13 and mixing chamber 10).

The general term "injector" used in the present claim 4 encompasses any port or nozzle schematically indicated by an arrow pointing at the extruder barrel in figure 2 of D2.

2.2 In addition, for the sake of completeness, it should be noted that such a device and such an extruder are obvious from the teaching of documents D1 and D3, for the same reasons as given above with regard to the methods.

3. Independent claim 12



The method claimed is obvious from each of the methods according to D1, D2 and D3, for the same reasons as given in point 1.

4. Independent claims 13 and 14

The methods according to these claims are obvious from the teaching of document D3, for the same reasons as given in point 1, and in the light of claims 9 and 10, respectively, of D3, where carbon dioxide is selected as the inert gas.

5. The additional features defined in dependent claims 2, 3, 5 to 8, 10 and 11 do not render the subject matter claimed novel and inventive.

6. All of the claims evidently comply with the requirement of industrial applicability of PCT Article 33(1) and (4).



**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. The application is unclear because the description is not consistent with the present set of claims.
2. To comply with the requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii), the applicant should have cited document D1 in the description and indicated the corresponding prior art.





(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
1 février 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/07232 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: B29C 47/10,  
67/24, C08G 63/08

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/EP00/06970

(22) Date de dépôt international: 20 juillet 2000 (20.07.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
09900511 27 juillet 1999 (27.07.1999) BE

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): SOLVAY  
(SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; 33, Rue Du Prince Albert,  
B-1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): MAN-  
FREDI, Dino [BE/BE]; Wittebroodhof, 30, B-9052  
Zwijnaarde (BE). GAUTHY, Fernand [BE/BE]; Rue P.  
de Waet, 38, B-1780 Wemmel (BE).

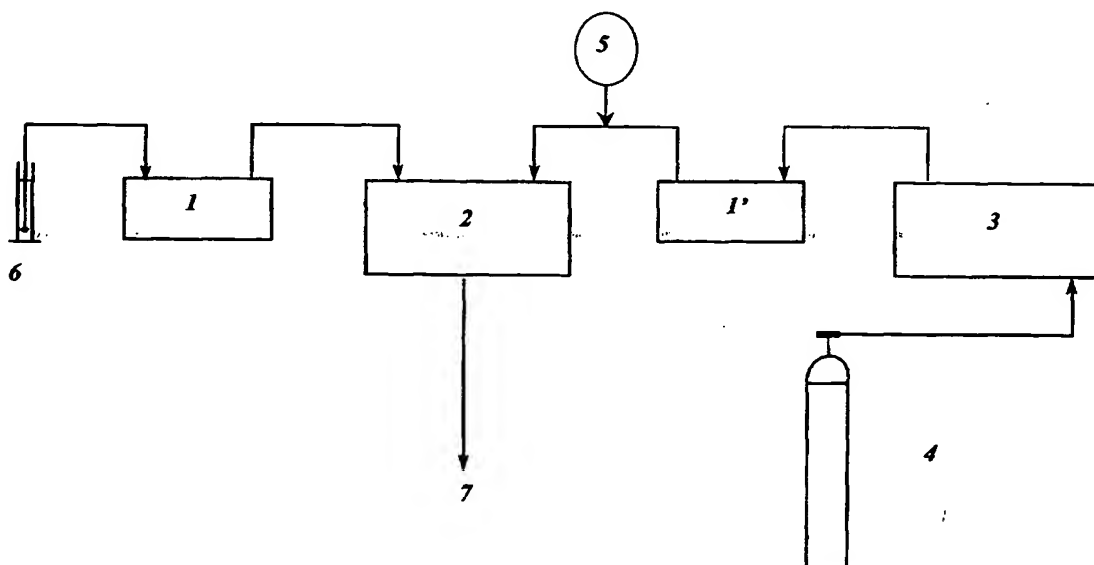
(74) Mandataires: DUFRASNE, Eugène etc.; Département  
de la Propriété Intellectuelle, 33, rue de Ransbeek, B-1120  
Bruxelles (BE).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR INTRODUCING AT LEAST ONE CHEMICAL COMPOUND IN AN EXTRUDER, EXTRUDER  
AND METHOD USING SUCH AN EXTRUDER

(54) Titre: PROCÉDE ET DISPOSITIF D'INTRODUCTION D'AU MOINS UN COMPOSÉ CHIMIQUE DANS UNE EXTRU-  
DEUSE, EXTRUDEUSE ET PROCÉDE UTILISANT UNE TELLE EXTRUDEUSE



(57) Abstract: The invention concerns a method for introducing a chemical compound into an extruder which consists in the following: introducing a material to be extruded into the extruder; introducing into the extruder at least one mixture of a chemical compound and carbon dioxide; and extruding the material together with the mixture(s). The invention also concerns a device for introducing at least one chemical compound into an extruder. The invention further concerns an extruder equipped with such a device. Finally, the invention concerns an extrusion method, a method for modifying and synthesising a polymer material using such an extruder.

[Suite sur la page suivante]

WO 01/07232 A1



(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée:**

— Avec rapport de recherche internationale.

— Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé: Procédé d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse selon lequel on effectue les étapes suivantes: introduire un matériau à extruder dans l'extrudeuse; introduire dans l'extrudeuse au moins un mélange d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone; et extruder le matériau ensemble avec le ou les mélanges. Dispositif pour l'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse. Extrudeuse équipée d'au moins un tel dispositif d'introduction. Procédé d'extrusion, procédé de modification et procédé de sythèse d'un matériau polymérique au moyen d'une telle extrudeuse.

**PROCEDE ET DISPOSITIF D'INTRODUCTION D'AU MOINS UN COMPOSE CHIMIQUE DANS UNE EXTRUDEUSE, EXTRUDEUSE ET PROCEDE UTILISANT UNE TELLE EXTRUDEUSE**

L'invention concerne un procédé d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse, un dispositif d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse, une extrudeuse équipée d'au moins un dispositif d'introduction ainsi qu'un procédé d'extrusion, un procédé de  
5 modification et un procédé de synthèse d'un matériau polymérique au moyen d'une telle extrudeuse.

La technique dite de l'extrusion réactive consiste à utiliser des dispositifs bien connus d'extrusion de matériaux à extruder à l'état fondu (appelés plus simplement extrudeuses).

10 Cette technique de l'extrusion réactive est utilisée non seulement pour l'extrusion de matériaux polymériques, pour la synthèse de matériaux polymériques au départ de matériaux à polymériser mais aussi pour la transformation chimique ultérieure des matériaux polymériques obtenus. Ces différents procédés nécessitent habituellement l'ajout d'au moins un composé  
15 chimique.

Une difficulté majeure rencontrée lors de l'application de cette technique apparaît lorsque des composés chimiques à l'état fluidifié doivent être ajoutés. Il est en effet alors très difficile d'assurer leur incorporation dans le matériau à extruder sans que des problèmes dus à la distribution hétérogène des composés  
20 chimiques dans le matériau à extruder apparaissent.

Ceci est d'autant plus vrai lorsque les quantités de composés chimiques à introduire sont relativement faibles, par exemple de quelques dizaines à quelques centaines de microlitres par minute.

Une des solutions déjà proposées par le passé a été de diluer les composés  
25 chimiques dans des solvants organiques. Des inconvénients majeurs ont cependant été rencontrés lors de l'utilisation de ces solvants. Parmi ceux-ci, on peut notamment citer la solubilité limitée de certains composés chimiques dans les solvants organiques, la toxicité de certains de ces solvants organiques, le temps nécessaire pour préparer les solutions de composés chimiques dans les  
30 solvants, l'élimination du solvant par après mais aussi l'apparition de réactions secondaires non souhaitées dues à la présence de solvant.

Une autre solution a été d'imprégner le matériau à extruder avec le ou les composés chimiques avant de les introduire dans l'extrudeuse. Cette solution demande néanmoins une manipulation supplémentaire qui est coûteuse et laborieuse. De plus, elle ne permet pas toujours d'avoir une flexibilité élevée quant à l'introduction des composés chimiques.

Afin de remédier aux inconvénients présentés par les solutions proposées par le passé, la présente invention a tout d'abord pour objet un procédé permettant d'incorporer de manière continue au moins un composé chimique.

A cet effet, la présente invention concerne tout d'abord un procédé d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse selon lequel on effectue les étapes suivantes :

- introduire un matériau à extruder dans l'extrudeuse,
- introduire dans l'extrudeuse au moins un mélange d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone et
- extruder le matériau ensemble avec le ou les mélanges.

Lors de cette dernière étape du procédé selon l'invention, le dioxyde de carbone peut être mélangé ou non avec le matériau à extruder au même titre que le composé chimique. De manière préférée, le dioxyde de carbone étant à l'état gazeux dans l'extrudeuse, il n'est pas mélangé avec le matériau à extruder au même titre que le composé chimique.

Par extrudeuse, on entend désigner tout dispositif continu comprenant au moins une zone d'alimentation et, à sa sortie, une zone d'évacuation précédée d'une zone de compression, cette dernière forçant la masse fondue à passer au travers de la zone d'évacuation.

L'extrudeuse peut comprendre notamment les parties suivantes :

- i. au moins une zone d'alimentation (trémie d'alimentation ou injecteur),
- ii. un ou plusieurs éléments de vis permettant la propagation du matériau à extruder,
- iii. éventuellement un ou plusieurs éléments malaxeurs,
- iv. une ou plusieurs zones d'échauffement et/ou de réaction dans lesquelles le matériau à extruder est à l'état fluidifié,
- v. à la sortie, une zone de compression suivie d'une zone d'évacuation, la zone de compression ayant pour fonction de compresser la matière à extruder afin de la forcer au travers de la zone d'évacuation de l'extrudeuse,

Les parties (i) à (v) ne sont pas nécessairement disposées dans cet ordre.

La zone d'évacuation peut en outre éventuellement être suivie d'un dispositif de granulation ou d'un dispositif donnant à la matière extrudée une forme profilée, telle qu'un film.

Les extrudeuses pouvant convenir sont notamment les extrudeuses du type monovis, les extrudeuses du type co-malaxeur telles que par exemple les extrudeuses commercialisée par la société BUSS, les extrudeuses du type bi-vis co-rotatives interpénétrées ou non interpénétrées telles que commercialisées par exemple par la société WERNER & PLEIDERER, les extrudeuses du type bi-vis contrarotatives interpénétrées ou non interpénétrées et les extrudeuses du type multi-vis. Avantageusement, il sera fait appel à une extrudeuse basée sur le travail de deux vis, qu'elles soient co- ou contra-rotatives.

De manière préférée, dans le procédé d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse selon l'invention, le ou les mélanges d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone sont introduits dans une zone de l'extrudeuse où le matériau à extruder est à l'état fluidifié.

Tout dispositif permettant l'introduction du mélange d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone peut être utilisé. Un dispositif particulièrement préféré est le dispositif selon l'invention.

Le procédé selon l'invention se caractérise également par le fait que le ou les mélanges d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone sont introduits au moyen d'au moins un dispositif d'introduction comportant un injecteur disposé perpendiculairement au fourreau de l'extrudeuse.

De manière particulièrement préférée, le ou les mélanges d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone sont introduits au moyen d'un dispositif d'introduction comprenant un injecteur disposé perpendiculairement à une zone où le matériau à extruder est à l'état fluidifié.

Selon les conditions de température et de pression, le dioxyde de carbone peut être à l'état liquide, gazeux ou supercritique. Si la pression est supérieure à 74 bar et la température supérieure à 31,4 °C, comme c'est habituellement le cas dans l'injecteur utilisé pour l'introduction dans l'extrudeuse, le dioxyde de carbone est à l'état supercritique.

Par composé chimique, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout composé chimique choisi parmi les composés chimiques capables de générer une modification chimique d'un matériau polymérique, ceux capables de générer une polymérisation d'un matériau à polymériser en un matériau polymérique (appelés aussi amorceurs chimiques) mais aussi ceux qui ne

gènèrent pas de modification chimique dans le matériau polymérique mais qui lui apportent certains avantages après qu'ils aient été extrudés en sa présence. Parmi cette dernière catégorie, on peut citer par exemple des additifs classiques des matériaux polymériques (stabilisants, lubrifiants, ...).

5           Le procédé selon l'invention s'applique donc non seulement à l'introduction dans l'extrudeuse d'un composé chimique unique en mélange avec le dioxyde de carbone, mais aussi à l'introduction de plusieurs composés chimiques en mélange avec le dioxyde de carbone et à l'introduction d'un ou de plusieurs mélanges d'un ou de plusieurs composés chimiques en mélange avec le  
10           dioxyde de carbone.

          Le ou les composés chimiques introduits au moyen du procédé selon l'invention sont de préférence à l'état fluidifié.

          Par composé chimique à l'état fluidifié, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout composé chimique se trouvant dans un état fluide à la  
15           température et à la pression d'introduction dans l'extrudeuse. Parmi ceux-ci, on peut citer les composés chimiques qui sont liquides à la température ordinaire mais aussi les composés chimiques qui, bien qu'étant solides à la température ordinaire, sont liquides, éventuellement visqueux, à la température et à la pression du dispositif d'introduction dans l'extrudeuse.

20           Par "un matériau à extruder", on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout matériau capable d'être extrudé. On peut citer par exemple les matériaux polymériques mais aussi les matériaux à polymériser. Le terme "un matériau" désigne, aux fins de la présente invention, aussi bien un matériau unique qu'un mélange de plusieurs matériaux. Le procédé selon la présente  
25           invention s'applique dès lors pour un ou plusieurs matériaux polymériques, un ou plusieurs matériaux à polymériser mais aussi les mélanges d'au moins un matériau polymérique et d'au moins un matériau à polymériser.

          Par "matériau à extruder à l'état fluidifié", on entend désigner, aux fins de la présente invention, que le matériau à extruder défini ci-dessus se trouve dans  
30           un état fluide, autrement dit liquide, éventuellement visqueux, à la température et à la pression de l'extrudeuse. En règle générale, dans le procédé selon l'invention, les matériaux à polymériser sont à l'état liquide et les matériaux polymériques sont à l'état liquide visqueux à la température et à la pression de l'extrudeuse.

35           L'invention concerne également un dispositif d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse.

A cet effet, l'invention concerne un dispositif d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse comprenant au moins deux pompes, une chambre de mélange et un injecteur.

- Selon un mode de réalisation avantageux, le dispositif d'introduction
- 5 comprend :
- une pompe (1) pour l'alimentation d'au moins un composé chimique dans la chambre de mélange,
  - une pompe (1') pour l'alimentation de dioxyde de carbone dans la chambre
  - 10 - une chambre de mélange et
  - un injecteur.

Le dispositif selon l'invention est habituellement bien adapté pour introduire tout composé chimique à l'état fluidifié.

- Ainsi, le dispositif selon l'invention est en général bien adapté pour
- 15 introduire des composés chimiques qui sont liquides à la température ordinaire. En général, le dispositif selon l'invention peut également être utilisé pour introduire des composés chimiques qui sont solides à la température ordinaire. Dans ce dernier cas, une adaptation du dispositif est nécessaire pour qu'il puisse être porté à une température telle que ces composés chimiques se retrouvent dans
- 20 un état fluidifié, autrement dit liquide, éventuellement visqueux.

Le dispositif selon l'invention est habituellement bien adapté pour introduire des quantités de composé chimique inférieures ou égales à 2 ml/min., de manière préférée inférieures ou égales à 1 ml/min., de manière particulièrement préférée inférieures ou égales à 600 µl/min.

- 25 Le dispositif selon l'invention est habituellement bien adapté pour introduire des quantités de composé chimique supérieures ou égales à 1 µl/min., de manière préférée supérieures ou égales à 3 µl/min., de manière particulièrement préférée supérieures ou égales à 5 µl/min.

- De manière préférée, le dioxyde de carbone est refroidi préalablement à son arrivée dans la pompe (1'). Pour ce faire, un cryo-thermostat est
- 30 généralement placé entre le réservoir de dioxyde de carbone et la pompe 1'.

- En ce qui concerne les pompes utilisées pour l'alimentation du ou des composés chimiques et du dioxyde de carbone dans la chambre de mélange, toute pompe permettant de faire circuler de faibles quantités de composés peut
- 35 être utilisée.

Toute chambre de mélange assurant un mélange optimal du ou des composés chimiques introduits en faible quantité et du dioxyde de carbone, peut être utilisée dans le dispositif selon l'invention, qu'elle soit équipée ou non d'un système d'agitation.

5 La chambre de mélange utilisée de préférence dans le dispositif selon l'invention est équipée d'un système d'agitation.

Habituellement, la quantité du ou des composés chimiques dans le mélange de celui-ci ou de ceux-ci avec le dioxyde de carbone dans la chambre de mélange, est inférieure ou égale à 50 %, de préférence inférieure ou égale à  
10 30 %, de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 15 % en volume.

Tout injecteur pouvant travailler sous pression élevée peut être utilisé dans le dispositif selon l'invention.

Un capteur de pression est habituellement utilisé pour relever la pression  
15 au niveau de l'injecteur.

La pression au niveau de l'injecteur est habituellement d'au moins 74 bar, de préférence d'au moins 85 bar, de manière particulièrement préférée d'au moins 90 bar, de manière tout particulièrement préférée d'au moins 100 bar.

Habituellement, lorsque la température au niveau de l'injecteur est  
20 suffisamment élevée, le dioxyde de carbone est alors à l'état supercritique au niveau de l'injecteur.

Le dispositif selon l'invention peut équiper tout type d'extrudeuse telle que définie ci-dessus.

Selon un autre aspect de la présente invention, on propose également une  
25 extrudeuse comprenant une zone d'alimentation, une zone de compression et une zone d'évacuation, équipée d'au moins un dispositif d'introduction selon l'invention.

Par au moins un dispositif d'introduction, on entend désigner un ou plusieurs dispositifs d'introduction qui permettent d'introduire simultanément ou  
30 séparément un ou plusieurs composés chimiques dans le flux de matériau à extruder.

L'extrudeuse peut également contenir, de préférence après la zone (iv), une zone de dégazage afin d'éliminer les quantités excessives de composés chimiques n'ayant pas réagi, le dioxyde de carbone et éventuellement les sous-  
35 produits générés lors de l'extrusion. Le dioxyde de carbone peut également être évacué par la zone d'alimentation de l'extrudeuse.



L'injecteur de chaque dispositif d'introduction est de préférence disposé perpendiculairement au fourreau de l'extrudeuse et débouche tangentiellement au filet de la vis d'extrusion.

Avantageusement, l'injecteur de chaque dispositif d'introduction est  
5 disposé perpendiculairement à une zone où le matériau à extruder est à l'état fluidifié. De cette manière, le ou les composés chimiques introduits sont pulvérisés sur le matériau à l'état fluidifié ou injectés dans le matériau fluidifié.

Une telle extrudeuse est particulièrement intéressante pour l'extrusion, la modification chimique et la synthèse de matériaux polymériques.

10 Par matériau polymérique, on entend désigner, aux fins de la présente invention, aussi bien un matériau polymérique unique que les mélanges d'au moins deux matériaux polymériques.

Parmi les matériaux polymériques, on peut citer par exemple les polymères vinyliques mais aussi les polyesters aliphatiques thermoplastiques. Parmi les  
15 polymères vinyliques, on peut citer les homopolymères et copolymères d'oléfines et les homopolymères et copolymères vinyliques halogénés. Parmi ces derniers, on peut nommer les homopolymères et copolymères du fluorure de vinylidène. Parmi les polyesters aliphatiques thermoplastiques, on peut citer par exemple les polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone.

20 Selon un autre aspect de la présente invention, on propose également un procédé d'extrusion d'un matériau polymérique au moyen de l'extrudeuse décrite ci-dessus, selon lequel :

- on introduit un matériau polymérique dans l'extrudeuse,
- dans chaque dispositif d'introduction présent :  
25 - on introduit au moins un composé chimique, via une pompe, dans la chambre de mélange,  
- on introduit le dioxyde de carbone, préalablement refroidi, via une pompe dans la chambre de mélange,  
- on mélange le ou les composés chimiques et le dioxyde de carbone dans  
30 la chambre de mélange,
- on introduit le ou les mélanges ainsi obtenus à l'intérieur de l'extrudeuse et
- on extrude le matériau polymérique ensemble avec le ou les mélanges.

Selon un autre aspect de la présente invention, on propose également un  
procédé de modification d'un matériau polymérique au moyen de l'extrudeuse  
35 décrite ci-dessus, selon lequel :

- on introduit un matériau polymérique dans l'extrudeuse,

- dans chaque dispositif d'introduction présent :
  - on introduit au moins un composé chimique, via une pompe, dans la chambre de mélange,
  - on introduit le dioxyde de carbone, préalablement refroidi, via une pompe
  - 5 dans la chambre de mélange,
  - on mélange le ou les composés chimiques et le dioxyde de carbone dans la chambre de mélange,
  - on introduit le ou les mélanges ainsi obtenus à l'intérieur de l'extrudeuse et
  - on extrude le matériau polymérique ensemble avec le ou les mélanges dans
  - 10 des conditions permettant une réaction entre au moins un des composés chimiques et le matériau polymérique.

Un tel procédé de modification est particulièrement intéressant pour la modification de matériaux polymériques, tels ceux cités ci-dessus, par réaction avec un composé chimique comme par exemple un peroxyde organique.

- 15 Selon un autre aspect de la présente invention, on propose également un procédé de synthèse d'un matériau polymérique au moyen de l'extrudeuse décrite ci-dessus, selon lequel :

- on introduit un matériau à polymériser dans l'extrudeuse,
- dans chaque dispositif d'introduction présent :
  - 20 - on introduit au moins un composé chimique, via une pompe, dans la chambre de mélange,
  - on introduit le dioxyde de carbone, préalablement refroidi, via une pompe dans la chambre de mélange,
  - on mélange le ou les composés chimiques et le dioxyde de carbone dans
  - 25 la chambre de mélange,
  - on introduit le ou les mélanges ainsi obtenus à l'intérieur de l'extrudeuse et
  - on extrude le matériau à polymériser ensemble avec le ou les mélanges dans des conditions permettant une réaction entre au moins un des composés chimiques et le matériau à polymériser et on extrude le matériau polymérique
  - 30 ainsi formé.

Dans le procédé de synthèse d'un matériau polymérique selon l'invention, au moins un des composés chimiques est un amorceur chimique c'est-à-dire un composé capable d'amorcer la polymérisation du matériau à polymériser.

- 35 Dans le procédé de synthèse d'un matériau polymérique selon l'invention, l'injecteur de chaque dispositif d'introduction pour le ou les amorceurs

chimiques est de préférence disposé perpendiculairement à la zone d'alimentation de l'extrudeuse.

Un mode de réalisation avantageux du dispositif d'introduction est décrit plus en détail à titre d'illustration à la figure 1.

5 La figure 1 représente un réservoir 6 pour un composé chimique (il pourrait y en avoir plusieurs au sens de la présente invention) qui est alimenté à la chambre de mélange 2 par l'intermédiaire d'une pompe 1. Le dioxyde de carbone contenu dans le réservoir 4 est refroidi dans le cryo-thermostat 3 avant d'être alimenté dans la chambre de mélange 2 par l'intermédiaire d'une  
10 pompe 1'. Le mélange du ou des (si plusieurs réservoirs sont présents) composés chimiques et du dioxyde de carbone réalisé dans la chambre de mélange est ensuite évacué vers l'injecteur 7 dont la pression est relevée au moyen d'un capteur de pression 5.

Le dispositif selon l'invention présente de nombreux avantages. Ainsi, il  
15 permet d'incorporer de manière continue un ou plusieurs composés chimiques dans un matériau à extruder. Il permet par ailleurs d'introduire de faibles quantités de ce ou ces composés chimiques, et cela avec un débit d'introduction régulier qui peut par ailleurs être maintenu constant et ce, même lorsque les débits en composés chimiques sont particulièrement faibles. Le dispositif selon  
20 l'invention permet en outre d'éviter l'usage de solvants organiques dont les désavantages ont été cités ci-dessus. Il permet aussi d'éviter des temps de purge relativement longs et un nettoyage lourd et difficile de l'installation. Le dispositif selon l'invention présente enfin l'avantage d'une haute flexibilité quant à la quantité du ou des composés chimiques à introduire et quant à l'endroit où  
25 l'introduction du ou des composés chimiques peut avoir lieu.

L'exemple qui suit sert à illustrer la présente invention sans pour autant en limiter la portée.

#### Exemple

Cet exemple décrit la modification d'un polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone par  
30 la réaction de celui-ci avec un composé chimique qui est un peroxyde organique.

#### Polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone

Le polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone est la poly- $\epsilon$ -caprolactone CAPA®680 vendue par SOLVAY INTEROX.

Elle est caractérisée par une masse moléculaire moyenne en nombre de  
35 70 000 g/mole. La masse moléculaire est mesurée par chromatographie par perméation de gel, en utilisant le chloroforme comme solvant, au moyen d'une

colonne de type Polymer Laboratories Mix-C et d'un réfractomètre de type Waters Differential Refractometer R401. La concentration de l'échantillon est de 20 mg/ml et le débit de 1 ml/min. Les standards utilisés sont des standards polystyrène et le facteur de conversion utilisé est de 0,6.

- 5 La poly-ε-caprolactone se caractérise par une température de fusion de 58-60 °C mesurée par analyse thermique différentielle, au deuxième passage et avec une vitesse de balayage de 10 °K/min.

- La poly-ε-caprolactone se caractérise également par un MFI de 2,11 dg/min, obtenu en mesurant la quantité de polymère passant au travers d'une filière cylindrique calibrée (hauteur 8 mm +/- 0,025, diamètre 2,095 mm +/- 0,003), à une température de 100 °C et sous l'action d'une masse de 5 kg.

#### Peroxyde organique

Le peroxyde organique est le 2,5-diméthyl-2,5-di-t-butylperoxyhexane (DHBP) vendu sous la marque LUPERSOL® 101 par PEROXID CHEMIE.

- 15 Extrudeuse

L'extrudeuse utilisée est l'extrudeuse double vis co-rotative WERNER & PFLEIDERER ZSK® 40. Le diamètre des vis est de 40 mm et leur longueur est de 1360 mm. La vitesse de rotation des vis est de 200 rpm (rotations par minute).

- 20 L'extrudeuse est aménagée de manière à ce qu'elle comprenne successivement une zone d'alimentation, une zone de fusion de la matière, une zone d'homogénéisation, une zone de réaction et une zone d'évacuation précédée d'une zone de compression. Chacune de ces zones se trouve à une température bien spécifique.

- 25 La zone d'alimentation se trouve à une température inférieure ou égale à 20 °C.

La zone de fusion de la matière se trouve à une température de 130 °C. Le DHBP est introduit dans cette zone en mélange avec le dioxyde de carbone au moyen du dispositif d'introduction décrit ci-dessous.

- La zone d'homogénéisation se trouve à une température de 130 °C.

- 30 La zone de réaction se trouve à une température de 180 °C.

La zone de compression est à une température de 180 °C.

La zone d'évacuation est à une température de 180 °C.

#### Dispositif d'introduction

- 35 Le dispositif d'introduction du mélange du peroxyde organique et du dioxyde de carbone est schématiquement représenté à la figure 1.

Le DHBP contenu dans le réservoir 6 est alimenté à la chambre de mélange 2 par l'intermédiaire de la pompe 1. Le dioxyde de carbone liquide contenu dans le réservoir 4 est refroidi à  $-10^{\circ}\text{C}$  dans le cryothermostat 3 avant d'être alimenté dans la chambre de mélange 2 par l'intermédiaire d'une pompe 1'. Le mélange du DHBP et du dioxyde de carbone liquide réalisé dans la chambre de mélange est ensuite évacué dans l'injecteur 7 dont la pression est relevée au moyen d'un capteur de pression 5.

Le réservoir de dioxyde de carbone liquide 4 est une bonbonne sous pression de dioxyde de carbone.

Les pompes 1 et 1' sont des pompes du type GILSON 305 ou 306. La tête de la pompe 1' prévue pour le dioxyde de carbone est équipée d'un thermostat kit 5/10/25SG de GILSON qui permet de refroidir la tête à  $-10^{\circ}\text{C}$ . Le liquide refroidissant est l'isopropanol refroidi dans un cryo-thermostat type JUBALO F30.

Ce même cryo-thermostat est utilisé pour refroidir le dioxyde de carbone liquide (cryo-thermostat 3)

La chambre de mélange 2 est un mélangeur analytique muni d'une hélice du type GILSON 811C.

L'injecteur 7 est un injecteur permettant de travailler sous haute pression (supérieure à 74 bar).

Un capteur de pression 5 du type GILSON 806 est placé entre la pompe 1' et la chambre de mélange 2 afin de relever la pression dans l'injecteur (entre 90 et 120 bar).

L'injecteur du dispositif d'introduction est disposé perpendiculairement au fourreau de l'extrudeuse et débouche tangentielllement au filet de la vis d'extrusion. Il est précisément disposé perpendiculairement à la zone de fusion de l'extrudeuse. Le dioxyde de carbone se trouve généralement à l'état supercritique au niveau de l'injecteur.

#### Modification du polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone par le DHBP

La poly- $\epsilon$ -caprolactone CAPA<sup>®</sup>680 est introduite dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse décrite ci-dessus avec un débit de 30 kg/h et se propage au travers des différentes zones de l'extrudeuse.

Dans la zone de fusion de l'extrudeuse, le DHBP, en mélange avec le dioxyde de carbone, est pulvérisé sur la poly- $\epsilon$ -caprolactone au moyen du dispositif d'introduction décrit ci-dessus. Le DHBP est introduit à raison de 1 g

- 12 -

par kg de poly-ε-caprolactone CAPA®680 et à raison de 570 µl de DHBP dans 5 ml de dioxyde de carbone par minute.

5 La poly-ε-caprolactone obtenue se caractérise par un MFI de 0,42 dg/min, obtenu en mesurant la quantité de polymère passant au travers d'une filière cylindrique calibrée (hauteur 8 mm +/- 0,025, diamètre 2,095 mm +/- 0,003), à une température de 100 °C et sous l'action d'une masse de 5 kg.

## REVENDICATIONS

1 - Procédé d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse, caractérisé en ce que l'on effectue les étapes suivantes :

- 5
- introduire un matériau à extruder dans l'extrudeuse,
  - introduire dans l'extrudeuse au moins un mélange d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone et
  - extruder le matériau ensemble avec le ou les mélanges.

10 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les mélanges d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone sont introduits dans une zone de l'extrudeuse où le matériau à extruder est à l'état fluidifié.

15 3 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le ou les mélanges d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone sont introduits au moyen d'au moins un dispositif d'introduction comportant un injecteur disposé perpendiculairement au fourreau de l'extrudeuse.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le ou les composés chimiques sont à l'état fluidifié.

20 5 - Dispositif d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse, caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux pompes, une chambre de mélange et un injecteur.

25 6 - Dispositif selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comprend

- une pompe (1) pour l'alimentation d'au moins un composé chimique dans la chambre de mélange,
- une pompe (1') pour l'alimentation de dioxyde de carbone dans la chambre de mélange,
- une chambre de mélange et
- un injecteur.

30 7 - Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce que le dioxyde de carbone est refroidi préalablement à son arrivée dans la pompe (1').

8 - Dispositif selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que la chambre de mélange est équipée d'un système d'agitation.

9 - Dispositif selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que la pression au niveau de l'injecteur est relevée au moyen d'un capteur  
5 de pression.

10 - Extrudeuse comprenant une zone d'alimentation, une zone de compression et une zone d'évacuation, équipée d'au moins un dispositif d'introduction selon l'une des revendications 5 à 9.

11 - Extrudeuse selon la revendication 10, comprenant une vis d'extrusion  
10 et un fourreau, dans laquelle l'injecteur de chaque dispositif d'introduction est disposé perpendiculairement au fourreau de l'extrudeuse et débouche tangentielllement au filet de la vis d'extrusion.

12 - Extrudeuse selon l'une quelconque des revendications 10 à 11, dans laquelle l'injecteur de chaque dispositif d'introduction est disposé  
15 perpendiculairement à une zone où le matériau à extruder est à l'état fluidifié.

13 - Procédé d'extrusion d'un matériau polymérique au moyen d'une extrudeuse selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que :

- on introduit un matériau polymérique dans l'extrudeuse,
- 20 - dans chaque dispositif d'introduction présent :
  - on introduit au moins un composé chimique, via une pompe, dans la chambre de mélange,
  - on introduit le dioxyde de carbone, préalablement refroidi, via une pompe dans la chambre de mélange,
  - 25 - on mélange le ou les composés chimiques et le dioxyde de carbone dans la chambre de mélange,
  - on introduit le ou les mélanges ainsi obtenus à l'intérieur de l'extrudeuse et
  - on extrude le matériau polymérique ensemble avec le ou les mélanges.

14 - Procédé de modification d'un matériau polymérique au moyen d'une  
30 extrudeuse selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que :

- on introduit un matériau polymérique dans l'extrudeuse,



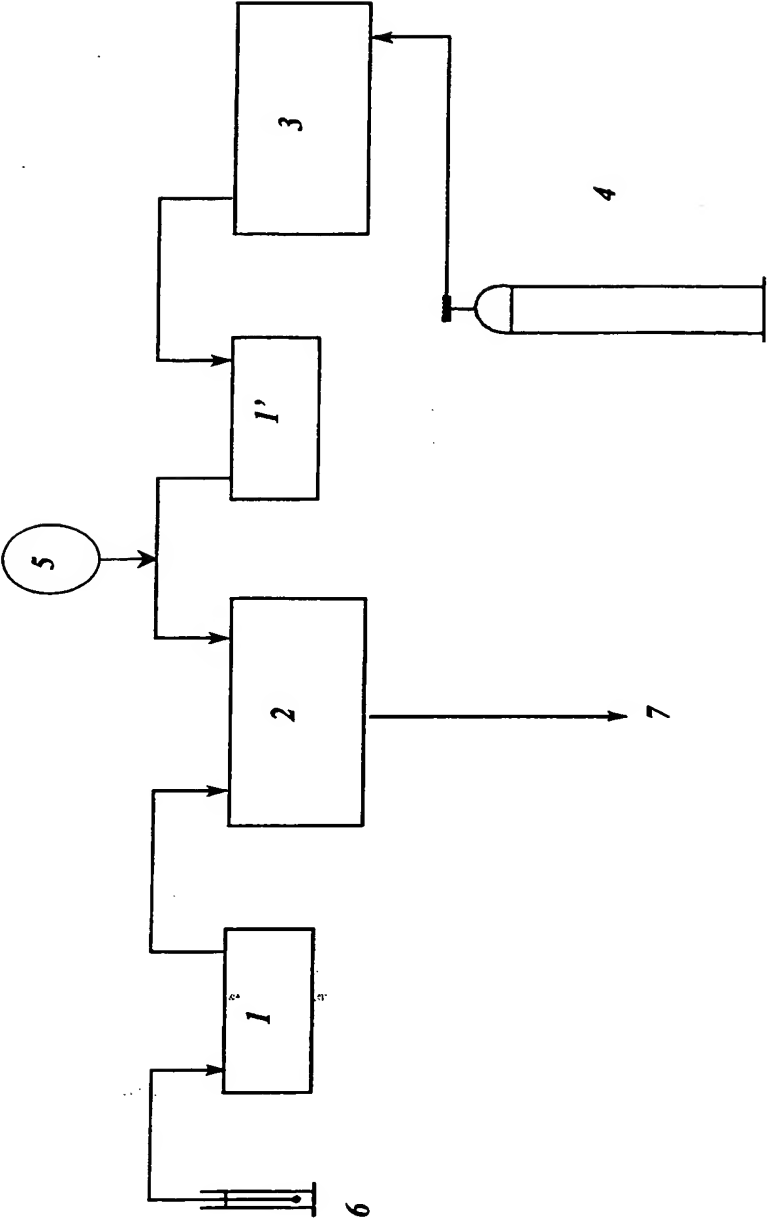
- 15 -

- dans chaque dispositif d'introduction présent :
  - on introduit au moins un composé chimique, via une pompe, dans la chambre de mélange,
  - on introduit le dioxyde de carbone, préalablement refroidi, via une pompe dans la chambre de mélange,
  - on mélange le ou les composés chimiques et le dioxyde de carbone dans la chambre de mélange,
- on introduit le ou les mélanges ainsi obtenus à l'intérieur de l'extrudeuse et
- on extrude le matériau polymérique ensemble avec le ou les mélanges dans des conditions permettant une réaction entre au moins un des composés chimiques et le matériau polymérique.

15 - Procédé de synthèse d'un matériau polymérique au moyen d'une extrudeuse selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que :

- 15 - on introduit un matériau à polymériser dans l'extrudeuse,
- dans chaque dispositif d'introduction présent :
  - on introduit au moins un composé chimique, via une pompe, dans la chambre de mélange,
  - on introduit le dioxyde de carbone, préalablement refroidi, via une pompe dans la chambre de mélange,
  - on mélange le ou les composés chimiques et le dioxyde de carbone dans la chambre de mélange,
- on introduit le ou les mélanges ainsi obtenus à l'intérieur de l'extrudeuse et
- on extrude le matériau à polymériser ensemble avec le ou les mélanges dans des conditions permettant une réaction entre au moins un des composés chimiques et le matériau à polymériser et on extrude le matériau polymérique ainsi formé.







# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No.

PCT/EP 00/06970

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B29C47/10 B29C67/24 C08G63/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 14354 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE ;KRUECKE WERNER (DE)) 17 May 1996 (1996-05-17) abstract page 2, line 1 -page 4, line 1 page 8, line 10 -page 9, line 4 page 10, line 16 - line 21	1-15
A	US 5 468 837 A (WAUTIER HENRI) 21 November 1995 (1995-11-21) examples	1-15
A	EP 0 878 289 A (SOLVAY) 18 November 1998 (1998-11-18) page 6, line 39 -page 7, line 10 claims 1-4	1,5, 13-15
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 November 2000

Date of mailing of the international search report

22/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Jensen, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 00/06970

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 563 836 A (ANHYDRIDE CARBONIQUE IND) 8 November 1985 (1985-11-08) the whole document	1-13
A	EP 0 796 714 A (SOLVAY) 24 September 1997 (1997-09-24) the whole document	1,6-12
A	PARK C B ET AL: "FILAMENTARY EXTRUSION OF MICROCELLULAR POLYMERS USING A RAPID DECOMPRESSIVE ELEMENT" POLYMER ENGINEERING & SCIENCE, US, SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS, vol. 36, no. 1, 15 January 1996 (1996-01-15), pages 34-48, XP000583331 ISSN: 0032-3888 figure 11	6-12
A	US 3 461 498 A (RAMAIKA LAWRENCE T) 19 August 1969 (1969-08-19) the whole document	6-12
A	US 5 882 787 A (CLAEYS IVAN ET AL) 16 March 1999 (1999-03-16) abstract column 6, line 39 - line 57	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ation on patent family members

ional Application No

PCT/EP 00/06970

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9614354	A	17-05-1996	DE 4439082 A DE 19502708 A AT 164864 T CN 1158626 A DE 59501858 D EP 0766713 A ES 2117451 T JP 10508626 T PL 320000 A	09-05-1996 01-08-1996 15-04-1998 03-09-1997 14-05-1998 09-04-1997 01-08-1998 25-08-1998 01-09-1997
US 5468837	A	21-11-1995	BE 1007036 A AT 182907 T BR 9401988 A DE 69419824 D DE 69419824 T EP 0626405 A ES 2137308 T JP 7053686 A	28-02-1995 15-08-1999 07-03-1995 09-09-1999 17-02-2000 30-11-1994 16-12-1999 28-02-1995
EP 0878289	A	18-11-1998	BE 1011157 A JP 11070579 A	04-05-1999 16-03-1999
FR 2563836	A	08-11-1985	NONE	
EP 0796714	A	24-09-1997	BE 1010081 A	02-12-1997
US 3461498	A	19-08-1969	NONE	
US 5882787	A	16-03-1999	FR 2741351 A BR 9605677 A CA 2190522 A EP 0775720 A JP 9188749 A	23-05-1997 18-08-1998 23-05-1997 28-05-1997 22-07-1997





## CLAIMS

1. Process for introducing at least one chemical compound into an extruder, characterized in that the following steps are carried out:
  - a material to be extruded is introduced into the extruder;
  - 5 - at least one mixture of at least one chemical compound and of carbon dioxide is introduced into the extruder; and
  - the material is extruded together with the mixture or mixtures.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the mixture or mixtures of at least one chemical compound and of carbon dioxide are introduced  
10 into a zone of the extruder where the material to be extruded is in the fluidized state.
3. Process according to either of Claims 1 and 2, characterized in that the mixture or mixtures of at least one chemical compound and of carbon dioxide are introduced by means of at least one introduction device comprising an injector  
15 placed perpendicular to the barrel of the extruder.
4. Process according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the chemical compound or compounds are in the fluidized state.
5. Device for introducing at least one chemical compound into an extruder, characterized in that it comprises at least two pumps, a mixing chamber and an  
20 injector.
6. Device according to Claim 5, characterized in that it comprises:
  - a pump (1) for feeding at least one chemical compound into the mixing chamber;
  - a pump (1') for feeding carbon dioxide into the mixing chamber;
  - 25 - a mixing chamber; and
  - an injector.
7. Device according to Claim 6, characterized in that the carbon dioxide is cooled before it enters the pump (1').
8. Device according to any one of Claims 5 to 7, characterized in that the  
30 mixing chamber is equipped with a stirring system.



9. Device according to any one of Claims 5 to 8, characterized in that the pressure in the injector is measured by means of a pressure sensor.

10. Extruder, comprising a feed zone, a compression zone and a discharge zone, equipped with at least one introduction device according to one of Claims 5 to 9.

11. Extruder according to Claim 10, comprising an extrusion screw and a barrel, in which the injector of each introduction device is placed so as to be perpendicular to the barrel of the extruder and emerges tangentially with respect to the extrusion screw flights.

12. Extruder according to either of Claims 10 and 11, in which the injector of each introduction device is placed so as to be perpendicular to a zone in which the material to be extruded is in the fluidized state.

13. Process for extruding a polymeric material by means of an extruder according to any one of Claims 10 to 12, characterized in that:

- a polymeric material is introduced into the extruder;
- in each introduction device present:
  - at least one chemical compound is introduced, via a pump, into the mixing chamber,
  - carbon dioxide, precooled, is introduced via a pump into the mixing chamber and
  - the chemical compound or compounds and the carbon dioxide are mixed in the mixing chamber;
- the mixture or mixtures thus obtained are introduced into the extruder; and
- the polymeric material is extruded together with the mixture or mixtures.

14. Process for modifying a polymeric material by means of an extruder according to any one of Claims 10 to 12, characterized in that:

- a polymeric material is introduced into the extruder;
- in each introduction device present:
  - at least one chemical compound is introduced via a pump into the mixing chamber,
  - the carbon dioxide, precooled, is introduced via a pump into the mixing chamber and
  - the chemical compound or compounds and the carbon dioxide are mixed in the mixing chamber;



- the mixture or mixtures thus obtained are introduced into the extruder; and
- the polymeric material is extruded together with the mixture or mixtures under conditions allowing a reaction between at least one of the chemical compounds and the polymeric material.

5        15. Process for synthesizing a polymeric material by means of an extruder according to any one of Claims 10 to 12, characterized in that:

- a material to be polymerized is introduced into the extruder;
- in each introduction device present:
  - 10        - at least one chemical compound is introduced via a pump into the mixing chamber,
  - the carbon dioxide, precooled, is introduced via a pump into the mixing chamber and
  - the chemical compound or compounds and the carbon dioxide are mixed in the mixing chamber;
- 15        - the mixture or mixtures thus obtained are introduced into the extruder; and
- the material to be polymerized is extruded together with the mixture or mixtures under conditions allowing a reaction between at least one of the chemical compounds and the material to be polymerized, and the polymeric material thus formed is extruded.



10/030144  
531 Rec'd PCT 28 JAN 2002

THE FOLLOWING IS THE ENGLISH TRANSLATION OF THE  
ANNEXES TO THE INTERNATIONAL PRELIMINARY  
EXAMINATION REPORT UNDER PCT ARTICLE 34:

AMENDED SHEETS (Pages 12, 13 and 14)

